

(5)

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Int. Cl. 2:

C 07 D 209/08

C 07 D 209/38

A 61 K 7/13

DE 27 16 671 A 1

- (11)  
(21)  
(22)  
(23)

## Offenlegungsschrift

27 16 671

Aktenzeichen: P 27 16 671.8  
Anmeldetag: 15. 4. 77  
Offenlegungstag: 19. 10. 78

(30)

Unionspriorität:

(22) (23) (31)

(54)

Bezeichnung: Haarfärbemittel

(71)

Anmelder: Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf

(72)

Erfinder: Rose, David, Dipl.-Chem. Dr., 4010 Hilden;  
Busch, Peter, Dipl.-Chem. Dr., 4006 Erkrath; Lieske, Edgar,  
4000 Düsseldorf

DE 27 16 671 A 1

4000 Düsseldorf, den 12.4.1977  
Henkelstraße 67  
z-sü

Henkel & Cie. GmbH  
Patente und Literatur

2716671

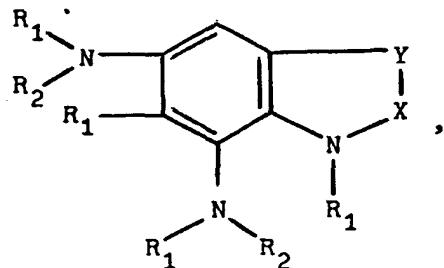
P a t e n t a n m e l d u n g

D 5577

"Haarfärbemittel"

Patentansprüche:

1. Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationsfarbstoffen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Diaminoindolin-, Diaminoisatin- bzw. Diaminooxindolderivaten der allgemeinen Formel



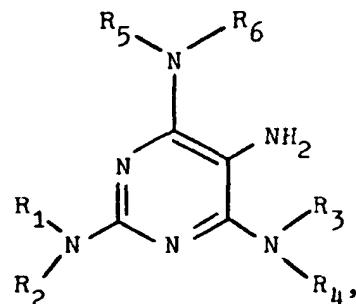
in der R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>, die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 - 4 C-Atomen bedeuten und X und Y, die gleich oder verschieden sein können, die Gruppen >CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> oder >CO, wobei R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> die vorgenannte Bedeutung haben, darstellen, sowie deren anorganischen oder organischen Salzen als Kupplersubstanzen und den in Oxidationsfarben üblichen Entwicklerkomponenten.

/2

809842/0370

ORIGINAL INSPECTED

2. Haarfärbemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß als Entwicklerkomponente Tetraaminopyrimidine der  
allgemeinen Formel



in der R<sub>1</sub> - R<sub>6</sub> Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen,

den Rest -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X, in dem n = 1 - 4 und X eine Hydroxylgruppe, ein Halogenatom, eine -NH<sub>2</sub>-, -NHR' und -NR'R"-Gruppe sein können, wobei R' und R" Alkylreste mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen bedeuten können oder mit dem Stickstoffatom zu einem heterocyclischen Ring, der ein weiteres Stickstoffatom oder Sauerstoffatom enthalten kann, geschlossen sind, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>, bzw. R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub>, bzw. R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> gemeinsam mit dem jeweiligen Stickstoffatom einen heterocyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ring mit einem oder zwei Stickstoffatomen oder einem Stickstoffatom und einem Sauerstoffatom darstellen können sowie deren anorganische oder organische Salze eingesetzt werden.

3. Haarfärbemittel nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt weiterer üblicher Kupplersubstanzen sowie gegebenenfalls üblicher direktziehender Farbstoffe.

/3

809842 / 0370

4. Haarfärbemittel nach Anspruch 1 - 3, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Entwickler-Kuppler-Kombinationen von 0,2 - 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 1 - 3 Gewichtsprozent.
5. 5,7-Diaminoindolin.
6. 5,7-Diamino-2-methylindolin.
7. 5,7-Diamino-3-methylindolin.
8. 5,7-Diaminoisatin.
9. 5,7-Diamino-2-oxindol.

/4

809842 / 0370

"Haarfärbemittel"

Gegenstand der Erfindung sind Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf Basis von Diaminoindolin-, Diaminoisatin- beziehungsweise Diaminooxindolderivaten als Kupplerkomponente.

Für das Färben von Haaren spielen die sogenannten Oxidationsfarben, die durch oxidative Kupplung einer Entwicklerkomponente mit einer Kupplerkomponente entstehen, wegen ihrer intensiven Farben und sehr guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Als Entwicklersubstanzen werden üblicherweise Stickstoffbasen, wie p-Phenylendiaminderivate, Diaminopyridine, 4-Amino-pyrazolon-derivate, heterocyclische Hydrazone eingesetzt. Als sogenannte Kupplerkomponenten werden Phenole, Naphthole, Resorcinderivate und Pyrazolone genannt.

Gute Oxidationshaarfarbstoffkomponenten müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen:

Sie müssen bei der oxidativen Kupplung mit den jeweiligen Entwickler- bzw. Kupplerkomponenten die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität ausbilden. Sie müssen ferner ein ausreichendes bis sehr gutes Aufziehvermögen auf menschlichem Haar besitzen und sie sollen darüber hinaus in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein. Weiterhin ist von Bedeutung, daß auf dem zu färbenden Haar möglichst kräftige und den natürlichen Haarfärbnuancen weitgehend entsprechende Farbtöne erhalten

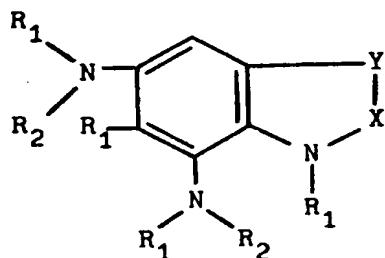
/5

809842/0370

Werd n. Ferner kommt der allgemeinen Stabilität der gebildeten Farbstoffe sowie deren Lichtechtheit, Waschechtheit und Thermostabilität ganz besondere Bedeutung zu, um Farbverschiebungen von der ursprünglichen Farbnuance oder gar Farbumschläge in andere Farbtöne zu vermeiden.

Es bestand daher bei der Suche nach brauchbaren Oxidationshaarfarbstoffen die Aufgabe, geeignete Komponenten aufzufinden, die vorgenannte Voraussetzungen in optimaler Weise erfüllen.

Es wurde nun gefunden, daß Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationsfarbstoffen mit einem Gehalt an Diaminoindolin-, Diaminoisatin- bzw. Diaminooxindolderivaten der allgemeinen Formel



in der  $R_1$  und  $R_2$ , die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 - 4 C-Atomen bedeuten und X und Y, die gleich oder verschieden sein können, die Gruppen  $>CR_1R_2$  oder  $>CO$ , wobei  $R_1$  und  $R_2$  die vorgenannte Bedeutung haben, darstellen sowie deren anorganischen oder organischen Salzen als Kupplersubstanzen und den in Oxidationshaarfarben üblichen Entwicklerkomponenten den gestellten Anforderungen in besonders hohem Maße gerecht werden.

2716671

6

Bei ihrem Einsatz als Kupplerkomponenten liefern die erfindungsgemäßen Verbindungen mit den im allgemeinen für die Oxidationshaarfärbung verwendeten Entwicklersubstanzen sehr intensive, von braun bis violett reichende Farbnuancen und stellen somit eine wesentliche Bereicherung der oxidativen Haarfärbemöglichkeiten dar. Darüber hinaus zeichnen sich die erfindungsgemäßen Indolin-, Isatin- bzw. Oxindolderivate durch sehr gute Echtheitseigenschaften der damit erzielten Färbungen, durch eine gute Löslichkeit in Wasser, eine gute Lagerstabilität und toxikologische sowie dermatologische Unbedenklichkeit aus.

Die erfindungsgemäß als Kupplerkomponenten zu verwendenden Indolin-, Isatin- bzw. Oxindolderivate können entweder als solche oder in Form ihrer Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie z. B. als Chloride, Sulfate, Phosphate, Acetate, Propionatè, Lactate, Citrate eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß als Kupplerkomponenten zu verwendenden Indolin-, Isatin- bzw. Oxindolderivate stellen zum Teil neue Verbindungen dar. Ihre Herstellung kann in bekannter Weise durch katalytische Hydrierung entsprechender Nitroderivate erfolgen.

Als erfindungsgemäß zu verwendende Kupplerkomponenten sind 5,7-Diaminoindolin, 5,7-Diamino-1-methylindolin, 5,7-Diamino-2-methylindolin, 5,7-Diamino-3-methylindolin, 5,7-Diamino-2,2-dimethylindolin, 5,7-Diamino-2,3-dimethylindolin, 5,7-Diamino-2-methyl-3-äthylindolin, 5,7-Diamino-1-äthyl-2-methyl-2-äthylindolin, 5,7-Diamino-6-methylindolin, 5,7-Diamino-1,6-dimethylindolin, 5-Dimethylamino-7-amino-1-butylindolin, 5-Diäthylamino-7-amino-2,2-dipropylindolin, 5-Amino-7-dimethylamino-2-methyl-3-butylindolin, 5-Amino-7-dibutylamino-3,3-diäthylaminoindolin, 5,7-Bis-dimethylaminoindolin, 5,7-Diaminoisatin,

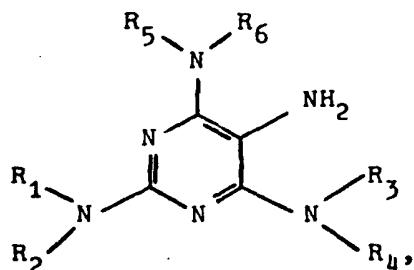
2716671

7

5,7-Diamino-6-äthylisatin, 5,7-Diamino-2-oxindol,  
 5,7-Diamino-1-methyl-2-oxindol, 5,7-Diamino-3-  
 äthyl-2-oxindol, 5,7-Diamino-6-butyl-2-oxindol,  
 5,7-Diamino-1,3-dimethyl-2-oxindol, 5,7-Diamino-  
 3,3-diäthyl-2-oxindol, 5-Diäthylamino-7-amino-2-  
 oxindol, 5,7-Bis-dimethylamino-2-oxindol und 5,7-Diamino-3-  
 oxindol zu nennen.

Als Beispiele für in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln einzusetzende Entwicklerkomponenten sind primäre aromatische Amine mit einer weiteren in p-Stellung befindlichen funktionellen Gruppe wie p-Phenyldiamin, p-Toluylendiamin, p-Dimethylaminoanilin, p-Aminophenol, p-Diaminoanisol bzw. andere Verbindungen der genannten Art, die weiterhin eine oder mehrere funktionelle Gruppen wie OH-Gruppen, NH<sub>2</sub>-Gruppen, NHR-Gruppen, NR<sub>2</sub>-Gruppen, wobei R einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen darstellt, ferner Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazonderivate, 4-Aminopyrazolonderivate, wie 4-Amino-1-phenyl-3-carbamoylpyrazolon-5 anzuführen.

Besondere Bedeutung besitzen die erfindungsgemäß als Kupplerkomponenten zu verwendenden Indolin-, Isatin- bzw. Oxindol-derivate in Kombination mit Tetraaminopyrimidinen der allgemeinen Formel



/ 8

809842 / 0370

8

in der R<sub>1</sub> - R<sub>6</sub> Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen,

den Rest -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X, in dem n = 1 - 4 und X eine Hydroxylgruppe, ein Halogenatom, eine -NH<sub>2</sub>-, -NHR'- und -NR'R"-Gruppe sein können, wobei R' und R" Alkylreste mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen bedeuten können oder mit dem Stickstoffatom zu einem heterocyclischen Ring, der ein weiteres Stickstoffatom oder Sauerstoffatom enthalten kann, geschlossen sind, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>, bzw. R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub>, bzw. R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> gemeinsam mit dem jeweiligen Stickstoffatom einen heterocyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ring mit einem oder zwei Stickstoffatomen oder einem Stickstoffatom und einem Sauerstoffatom darstellen können sowie deren anorganischen oder organischen Salzen als Entwicklersubstanzen.

Die als Entwicklerkomponenten zu verwendenden Tetraaminopyrimidine können entweder als solche oder in Form ihrer Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie z.B. als Chloride, Sulfate, Phosphate, Acetate, Propionate, Lactate, Citrate eingesetzt werden.

Als in Kombination mit den Indolin-, Isatin- bzw. Oxindolderivaten in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln einzusetzende Tetraaminopyrimidine sind z. B. 2,4,5,6-Tetraamino-, 4,5-Diamino-2,6-bismethylamino-, 2,5-Diamino-4,6-bismethylamino-, 4,5-Diamino-6-butylamino-2-dimethylamino-, 2,5-Diamino-4-diäthylamino-6-methylamino-, 4,5-Diamino-6-diäthylamino-2-dimethylamino-, 4,5-Diamino-2-diäthylamino-6-methylamino-, 4,5-Diamino-2-dimethylamino-6-äthylamino-, 4,5-Diamino-2-dimethylamino-6-isopropylamino-, 4,5-Diamino-2-dimethylamino-6-methylamino-,

19

809842/0370

4,5-Diamino-6-dimethylamino-2-methylamino-,  
4,5-Diamino-2-dimethylamino-6-propylamino-,  
2,4,5-Triamino-6-dimethylamino-,  
4,5,6-Triamino-2-dimethylamino-,  
2,4,5-Triamino-6-methylamino-,  
4,5,6-Triamino-2-methylamino-,  
4,5-Diamino-2-dimethylamino-6-piperidino-,  
4,5-Diamino-6-methylamino-2-piperidino-,  
2,4,5-Triamino-6-piperidino-,  
2,4,5-Triamino-6-anilino-,  
2,4,5-Triamino-6-benzylamino-,  
2,4,5-Triamino-6-benzylidenamino-,  
4,5,6-Triamino-2-piperidino-,  
2,4,6-Trismethylamino-5-amino-,  
2,4,5-Triamino-6-di-n-propylamino-,  
2,4,5-Triamino-6-morpholino-,  
2,5,6-Triamino-4-dimethylamino-,  
4,5,6-Triamino-2-morpholino-,  
2,4,5-Triamino-6-β-hydroxyäthylamino-,  
4,5,6-Triamino-2-β-amino-äthylamino-,  
2,5,6-Triamino-4-β-methylamino-äthylamino-,  
2,5-Diamino-4,6-bis-y-diäthylamino-propylamino-,  
4,5-Diamino-2-methylamino-6-β-hydroxy-äthylamino-,  
5-Amino-2,4,6-triäthylamino-,  
2,4-Bis-β-hydroxyäthylamino-6-anilino-5-amino-pyrimidin  
zu nennen.

Die Herstellung der als Entwicklerkomponenten zu verwendenden Tetraaminopyrimidine ist bereits literaturbekannt und kann der Monographie von D.J. Brown, "The Pyrimidines" in der Reihe Heterocyclic Compounds, Interscience Publishers (1962) Band I und II entnommen werden.

Zur Synthese der als Entwicklerkomponenten einzusetzenden Verbindungen geht man im allgemeinen von 2,4,6-Triamino-pyrimidinen aus, in die die 5-Amidogruppe durch Nitrosierung und anschließende Reduktion eingeführt wird. Man kann aber auch von entsprechend substituierten Triaminoalkylmercapto-pyrimidinen ausgehen und die Alkylmercaptogruppe durch Amine substituieren. Die letztere Methode eignet sich besonders zur Einführung von Aminogruppen bzw. von substituierten Amino-gruppen in die 2-, 4- oder 6-Stellung des Pyrimidinringes.

Zur Erzielung möglichst kräftiger und den natürlichen Haarfärbnuancen weitgehend entsprechender Farbtöne ist ein vollwertiger Blaufarbstoff als Nuancierkomponente von besonderer Wichtigkeit. Bei der Erstellung natürlicher Farbnuancen unter Zuhilfenahme von Blaukupplerkomponenten ergeben sich mit den üblichen Blaukupplern jedoch Schwierigkeiten, auch bei dem Einsatz der ansonsten sehr zufriedenstellenden Tetraaminopyrimidine als Entwicklersubstanzen. Diesem Mangel kann durch den Einsatz der erfindungsgemäß zu verwendenden Indolin-, Isatin- bzw. Oxindolderivate abgeholfen werden. Diese Kupplerkomponenten liefern mit den Tetraaminopyrimidinen neben anderen Farbnuancen dunkelblaue bis violettschwarze besonders intensive Haarfärbungen, die sich durch außerordentliche Lichtechnheiten auszeichnen.

In den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln werden die Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen, bezogen auf die verwendeten Entwicklersubstanzen, eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erweist, so ist es jedoch nicht nachteilig, wenn die Kupplerkomponente in einem gewissen Überschuß oder Unterschuß zum Einsatz gelangt.

*11*

Es ist ferner nicht erforderlich, daß die Entwicklerkomponente und die Kupplersubstanz einheitliche Produkte darstellen, vielmehr können sowohl die Entwicklerkomponente Gemische der erfindungsgemäß zu verwendenden Entwicklerverbindungen als auch die Kupplersubstanz Gemische der erfindungsgemäß einzusetzenden Indolin-, Isatin- bzw. Oxindolderivate darstellen.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel gegebenenfalls übliche direktziehende Farbstoffe im Gemisch enthalten, falls dies zur Erzielung gewisser Farbnuancen erforderlich ist.

Die oxidative Kupplung, d.h. die Entwicklung der Färbung, kann grundsätzlich wie bei anderen Oxidationshaarfarbstoffen auch, durch Luftsauerstoff erfolgen. Zweckmäßigerweise werden jedoch chemische Oxidationsmittel eingesetzt. Als solche kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin und Natriumborat sowie Gemische aus derartigen Wasserstoffperoxidanlagerungsverbindungen mit Kaliumperoxydisulfat in Betracht.

Als Entwicklerkomponente besitzen dabei die Tetraamino-pyrimidine den Vorteil, daß sie bereits bei oxidativer Kupplung durch Luftsauerstoff voll befriedigende Färbergebnisse liefern und somit eine Haarschädigung durch das sonst für die oxidative Kupplung eingesetzte Oxidationsmittel vermieden werden kann. Wird jedoch gleichzeitig neben der Färbung ein Aufhelleffekt am Haar gewünscht, so ist die Mitverwendung von Oxidationsmitteln erforderlich.

/12

809842/0370

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel werden für den Einsatz in entsprechende kosmetische Zubereitungen wie Cremes, Emulsionen, Gele oder auch einfache Lösungen einearbeitet und unmittelbar vor der Anwendung auf dem Haar mit einem der genannten Oxidationsmittel versetzt. Die Konzentration der artiger färberischer Zubereitungen an Kuppler-Entwicklerkombination beträgt 0,2 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 3 Gewichtsprozent. Zur Herstellung von Cremes, Emulsionen oder Gele werden die Farbstoffkomponenten mit den für derartige Präparationen üblichen weiteren Bestandteilen gemischt. Als solche zusätzlichen Bestandteile sind z.B. Netz- oder Alkylbenzolsulfonate, Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Fettsäurealkanolamide, Verdickungsprodukte von Athylenoxid an Fettalkohole, Paraffinöl, Fettalkohole, höhere Fettsäuren, ferner Parfümöl und Haarpflegemittel wie Pantothensäure und Cholesterin zu nennen. Die genannten Zusatzstoffe werden dabei in den für diese Zwecke üblichen Mengen eingesetzt, wie z. B. Netz- und Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gewichtsprozent und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf die gesamte Zubereitung.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel kann, unabhängig davon, ob es sich um eine Lösung, eine Emulsion, eine Creme oder ein Gel handelt, im schwach sauren, neutralen oder insbesondere alkalischen Milieu bei einem pH-Wert von 8 bis 10 erfolgen. Die Anwendungstemperaturen bewegen sich dabei im Bereich von 15 bis 40°C. Nach einer Einwirkungsdauer von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel vom zu färbenden Haar durch Spülen entfernt. Hernach wird das Haar mit einem milden Shampoo nachgewaschen und getrocknet. Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

/13

809842/0370

B e i s p i e l e

Zunächst wird die Herstellung einiger erfindungsgemäß einzusetzender Indolin-, Isatin- bzw. Oxindolderivate beschrieben, die in den nachfolgenden Beispielen als Kupplerkomponenten dienen.

A) 5,7-Diamino-2-methylindolintrihydrochlorid

## a) 5,7-Dinitro-2-methylindolin.

In eine auf 10°C abgekühlte Lösung von 7,8 g 2-Methylindolin in 90 ml Essigsäureanhydrid wurden 5 ml rauchende Salpetersäure getropft. Die Lösung wurde auf Eis gegossen und das abgetrennte Öl aus Äthanol umkristallisiert. Das Produkt wurde in 175 ml Essigsäureanhydrid gelöst und zu der Lösung wurden bei 15°C 14 ml Salpetersäure ( $D = 1,5$ ) getropft. Die Lösung wurde 3 Stunden nachgerührt, während die Temperatur auf 50°C anstieg. Die Lösung wurde in 600 ml Eiswasser gegossen. Der erhaltene Niederschlag wurde abgesaugt und die Kristalle in 180 ml konzentrierter Salzsäure 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Es wurden 4,4 g der Nitroverbindung in Form gelber Kristalle vom Schmelzpunkt 149 - 151°C erhalten. Das Massenspektrum zeigte die Molekülmasse 222.

b) 4,2 g der erhaltenen Nitroverbindung wurden in 100 ml Äthanol in Gegenwart von 0,5 g Katalysator (5 % Palladium auf Kohle) bei Raumtemperatur reduziert. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme wurde vom Katalysator abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Es wurden 3,4 g 5,7-Diamino-2-methylindolintrihydrochlorid in Form schwarzbrauner Kristalle vom Fp. 182°C (Zersetzung) erhalten.

/14

809842/0370

**B) 5,7-Diamino-3-methylindolintrihydrochlorid****a) 5,7-Dinitro-3-methylindolin.**

30 g 3-Methylindolin wurden entsprechend den vorstehenden Angaben nitriert. Es wurden 6 g der Nitroverbindung in Form gelber Kristalle vom Schmelzpunkt 164°C erhalten.

**b) 6 g der erhaltenen Nitroverbindung wurden entsprechend den vorstehenden Angaben katalytisch reduziert. Es wurden 5 g 5,7-Diamino-3-methylindolin-trihydrochlorid in Form graubrauner Kristalle vom Schmelzpunkt 233°C (Zersetzung) erhalten.****C) 5,7-Diaminoindolindihydrochlorid 0,3 Hydrat**

5 g 5,7-Dinitroindolin, hergestellt gemäß den Angaben in J. Org. Chem. 29, Seite 948, wurden entsprechend den vorstehenden Angaben unter A) b) katalytisch reduziert. Es wurden 3 g 5,7-Diaminoindolindihydrochlorid 0,3 Hydrat in Form brauner Kristalle vom Schmelzpunkt > 250°C erhalten.

**D) 5,7-Diaminoisatinidihydrochloridmonohydrat**

3,5 g 5,7-Dinitroisatin, hergestellt gemäß den Angaben in J. Chem. Soc. (1930) Seite 839, wurden entsprechend den vorstehenden Angaben unter A) b) katalytisch reduziert. Es wurden 2,1 g 5,7-Diaminoisatinidihydrochloridmonohydrat in Form brauner Kristalle vom Fp. > 270°C erhalten.

**E) 5,7-Diamino-2-oxindoldihydrochloridtetrahydrat**

5 g 5,7-Dinitro-2-oxindol, hergestellt gemäß den Angaben Can. J. Chem. 3747, 48 (1974), wurden entsprechend den vorstehenden Angaben unter A) b) katalytisch reduziert. Es wurden 2,9 g 5,7-Diamino-2-oxindoldihydrochloridtetrahydrat in Form gelber Kristalle vom Schmelzpunkt > 270°C erhalten. Das Massenspektrum zeigte die Molekulmasse 163.

15

2716671  
Infrarotspektrum ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1695, 1630, 1540, 1485, 1400, 1330,  
1300, 1255, 1205, 1115, 890, 860, 815.

Als Entwicklerkomponenten wurden in den folgenden Beispielen die nachstehend genannten Verbindungen eingesetzt:

- E1 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin
- E2 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin
- E3 2-Morpholino-4,5,6-triaminopyrimidin
- E4 p-Aminophenol
- E5 p-Phenyldiamin
- E6 N,N-Dimethyl-p-phenyldiamin
- E7 p-Toluylendiamin
- E8 2-Piperidino-4,5,6-triaminopyrimidin
- E9 2-Methylamino-4,5,6-triaminopyrimidin

Als Kupplerkomponenten dienten folgende Verbindungen:

- K1 5,7-Diaminoindolin
- K2 5,7-Diamino-2-methylindolin
- K3 5,7-Diamino-3-methylindolin
- K4 5,7-Diaminoisatin
- K5 5,7-Diamino-2-oxindol

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel wurden in Form einer Cremeemulsion eingesetzt. Dabei wurden in eine Emulsion aus

10 Gew.-Teilen Fettalkoholen der Kettenlänge  $C_{12}-C_{18}$ ,  
10 Gew.-Teilen Fettalkoholsulfat (Natriumsalz) der  
Kettenlänge  $C_{12}-C_{18}$ ,  
75 Gew.-Teilen Wasser

jeweils 0,01 Mol der in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Entwicklersubstanzen und Indolin-, Isatin- bzw. Oxindolderivate eingearbeitet. Danach wurde der pH-Wert

/16

809842 / 0370

16

der Emulsion mittels Ammoniak auf 9,5 eingestellt und die Emulsion mit Wasser auf 100 Gewichtsteile aufgefüllt. Die oxidative Kupplung wurde entweder mit Luftsauerstoff oder mit 1 %iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel durchgeführt, wobei zu 100 Gewichtsteilen der Emulsion 10 Gewichtsteile Wasserstoffperoxidlösung gegeben wurden. Die jeweilige Färbeccreme mit oder ohne zusätzlichem Oxidationsmittel wurde auf zu 90 % ergrautes, nicht besonders vorbehandeltes Menschenhaar aufgetragen und dort 30 Minuten belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet. Die dabei erhaltenen Färbungen sind nachstehender Tabelle 1 zu entnehmen.

/17

809842/0370

17

T a b e l l e 1

Bei-spiel	a) Ent-wickler	'b) Kupp-ler	Erhaltener Farbton	
			bei Luft-oxidation	mit 1 %iger H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Lösung
1	E1	K1	violettblau	violettschwarz
2	E2	K1	dunkelblau	dunkelblau
3	E3	K1	graublau	schwarzblau
4	E4	K1	rotbraun	violettbraun
5	E5	K1	dunkelrubin	purpurgrau
6	E6	K1	purpurgrau	dunkelviolett
7	E1	K2	dunkelbraun	dunkelbraun
8	E7	K2	graubraun	graubraun
9	E8	K2	olivgrau	olivgrau
10	E9	K2	braungrau	braungrau
11	E1	K3	schwarzblau	schwarzblau
12	E7	K3	dunkelviolett	dunkelviolett
13	E1	K4	violettbraun	braun
14	E7	K4	rotbraun	dunkelbraun
15	E2	K4	violettbraun	braun
16	E5	K4	rotbraun	braungrau
17	E8	K4	graurubin	rotbraun
18	E9	K4	violettbraun	graurot
19	E1	K5	graurot	rotbraun
20	E7	K5	graubraun	dunkelbraun

809842/0370